

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055420

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C08F297/06

C08F 4/06

(21)Application number : 2001-246968

(71)Applicant : KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.2001

(72)Inventor : SAWAMOTO MITSUO
INAYAMA TOSHIHIRO
MURATA SHIGERU
KONISHI SHOHEI

(54) METHOD FOR PRODUCING BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a block copolymer of a cationic polymerizable vinyl monomer with a radical polymerizable vinyl monomer which can produce the block copolymer simply and at a high yield.

SOLUTION: The method for producing the block copolymer of the cationic polymerizable vinyl monomer with the radical polymerizable vinyl monomer comprises radical polymerizing a living polymer with the radical polymerizable vinyl monomer in the presence of a transition metal complex, wherein the living polymer is obtained by living cationic polymerizing the cationic polymerizable vinyl monomer in the presence of a Lewis acid. A preferable mode for the method includes the mode wherein the cationic polymerizable vinyl monomer is an alkenyl ether, the mode wherein the living cationic polymerizing uses an aromatic hydrocarbon as a solvent and the mode wherein the transition metal complex is a complex of Ru, Fe, Cu or Ni.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55420

(P2003-55420A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 F 297/06		C 0 8 F 297/06	4 J 0 1 5
4/06		4/06	4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-246968 (P2001-246968)

(22) 出願日 平成13年8月16日 (2001. 8. 16)

(71) 出願人 000001029

協和醗酵工業株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72) 発明者 澤本 光男

京都府京都市左京区静海市原町920-23

(72) 発明者 稲山 俊宏

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和

油化株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 村田 繁

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和

油化株式会社四日市研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、簡便に、高収率でカチオン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体を製造できる製造法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、カチオン重合可能なビニル系モノマーをルイス酸の存在下、リビングカチオン重合させ、リビングポリマーを得た後、該リビングポリマーにラジカル重合可能なビニル系モノマーを遷移金属錯体の存在下、ラジカル重合させることを特徴とする該カチオン重合可能なビニル系モノマーと該ラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体の製造法を提供する。また、前記の本発明の製造法においては、カチオン重合可能なビニル系モノマーが、アルケニルエーテルである形態、リビングカチオン重合の際に、溶媒として芳香族炭化水素を使用する形態あるいは遷移金属錯体が、Ru、Fe、CuまたはNiの錯体である形態等が、好ましい形態である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン重合可能なビニル系モノマーをルイス酸の存在下、リビングカチオン重合させ、リビングポリマーを得た後、該リビングポリマーにラジカル重合可能なビニル系モノマーを遷移金属錯体の存在下、ラジカル重合させることを特徴とする該カチオン重合可能なビニル系モノマーと該ラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体の製造法。

【請求項 2】 カチオン重合可能なビニル系モノマーが、アルケニルエーテルである請求項 1 記載のブロック共重合体の製造法。

【請求項 3】 リビングカチオン重合の際に、溶媒として芳香族炭化水素を使用する請求項 1 または 2 記載のブロック共重合体の製造法。

【請求項 4】 遷移金属錯体が、Ru、Fe、CuまたはNiの錯体である請求項 1～3 のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

【請求項 5】 リビングカチオン重合に使用するルイス酸がスズ、チタンまたはアルミニウムのハロゲン化物である請求項 1～4 のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

【請求項 6】 カチオン重合可能なビニル系モノマーのリビングポリマーを得た後、該リビングポリマーを単離せずに、ラジカル重合可能なビニル系モノマーをラジカル重合させる、請求項 1～5 のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー、塗料、接着剤、粘着剤等の用途に有用であるカチオン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】カチオン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体は、熱可塑性エラストマー、塗料、接着剤、粘着剤等の用途として有用である（特開平 8-92336 号公報）。従来、カチオン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体を製造する方法としては、以下の方法が知られている。

【0003】Macromolecules, 31, 3489 (1998)および J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 35, 3595 (1997)に記載されている方法は、リビングカチオン重合をルイス酸の存在下、行った後、反応を停止させて、カチオン重合可能なビニル系モノマーのリビングポリマーを精製もしくは単離するか、または、さらに反応を行い末端構造を変換した後に、リビングラジカル重合を行う製造法であり、工程数が多く、操作が煩雑である等の問題点を有し

ており、工業的な製造法としては、実用上、満足されるものではない。

【0004】また、特開平 8-92336 号公報は、ラジカル重合開始剤および電子受容体を同時または時間差をおいて用いる、ラジカル重合セグメントとカチオン重合セグメントを有するブロックポリマーの製造法を開示している。しかしながら、該製造法は、一部のホモポリマーが他のモノマーと重合する前に失活してしまったり、ブロック部分の長さが制御できない等の問題点を有しており、実用上、満足されるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡便に、高収率でカチオン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体を製造できる製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の〔1〕～〔6〕を提供する。

〔1〕カチオン重合可能なビニル系モノマーをルイス酸の存在下、リビングカチオン重合させ、リビングポリマーを得た後、該リビングポリマーにラジカル重合可能なビニル系モノマーを遷移金属錯体の存在下、ラジカル重合させることを特徴とする該カチオン重合可能なビニル系モノマーと該ラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体の製造法。

〔2〕カチオン重合可能なビニル系モノマーが、アルケニルエーテルである前記〔1〕記載のブロック共重合体の製造法。

〔3〕リビングカチオン重合の際に、溶媒として芳香族炭化水素を使用する前記〔1〕または〔2〕記載のブロック共重合体の製造法。

〔4〕遷移金属錯体が、Ru、Fe、CuまたはNiの錯体である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

〔5〕リビングカチオン重合に使用するルイス酸がスズ、チタンまたはアルミニウムのハロゲン化物である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

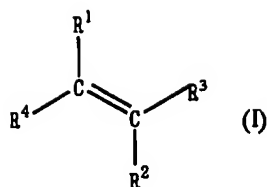
〔6〕カチオン重合可能なビニル系モノマーのリビングポリマーを得た後、該リビングポリマーを単離せずに、ラジカル重合可能なビニル系モノマーをラジカル重合させる、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のブロック共重合体の製造法。

【0007】

【発明の実施の形態】

（1）カチオン重合可能なビニル系モノマーについて本発明の製造法に用いられるカチオン重合可能なビニル系モノマーとしては、カチオン重合可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、インデン、N-ビニルカルバゾール、一般式（1）

【0008】
【化1】



【0009】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換の低級アルコキシ、置換もしくは非置換の低級アルキルアミノ、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキル等を表す)で表されるビニル系モノマー等があげられるが、中でも、一般式(1)で表されるビニル系モノマーが好ましく使用される。

【0010】一般式(1)中の基の定義において、低級アルキルならびに低級アルコキシおよび低級アルキルアミノの低級アルキル部分としては、炭素数1~8の直鎖または分岐状のものがあげられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。

【0011】シクロアルキルとしては、炭素数3~10のものがあげられ、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロニル、シクロデシル等があげられる。アリールとしては、フェニル、ナフチル等があげられる。アラルキルとしては、炭素数7~15のものがあげられ、例えば、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ベンズヒドリル、トリチル等があげられる。

【0012】置換低級アルキル、置換低級アルコキシ、置換低級アルキルアミノおよび置換シクロアルキルの置換基としては、低級アルコキシ、ハロゲン原子等があげられる。置換アリールおよび置換アラルキルの置換基としては、ハロゲン原子、低級アルキル、低級アルコキシ等があげられる。

【0013】置換基の定義において、低級アルキル、低級アルコキシとしては、前記と同様のものがあげられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。一般式(1)で表されるビニル系モノマーにおいて、 R^1 、 R^2 および R^3 が水素原子または置換もしくは非置換の低級アルキルであり、 R^4 が置換もしくは非置換の低級アルコキシまたは置換もしくは非置換のアリールであるものが好ましく使用され、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のアルケ

4

ニルエーテル、スチレン、メトキシスチレン(o, m, p体)、メチルスチレン(o, m, p体)、クロロスチレン(o, m, p体)等のスチレン誘導体等が好ましく使用されるが、さらには、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のアルケニルエーテルがより好ましく使用される。

【0014】以下、カチオン重合可能なビニル系モノマーをビニル系モノマー(A)と表現することもある。ビニル系モノマー(A)は、単独でまたは二種以上を混合して使用される。

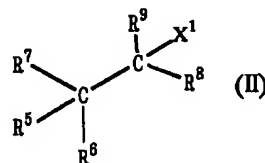
(2)カチオン重合可能なビニル系モノマーのリビングカチオン重合

カチオン重合可能なビニル系モノマーを、ルイス酸の存在下、好ましくは開始剤を使用して、リビングカチオン重合させることにより、カチオン重合可能なビニル系モノマーのリビングポリマーを製造することができる。リビングカチオン重合は、公知の方法[例えば、高分子学会編：新高分子実験学2、高分子の合成・反応(1)、242-276頁、1995年、東村敏延、澤本光男、上垣外正己著、共立出版等]等により行うことができるが、以下、リビングカチオン重合について詳細に説明する。

【0015】開始剤としては、通常、リビングカチオン重合に使用されるものであれば、特に限定されないが、一般式(11)

【0016】

【化2】

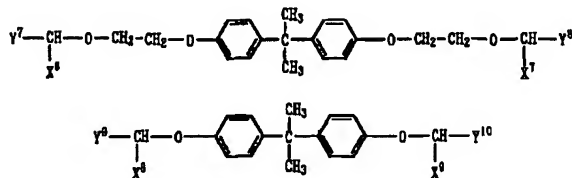
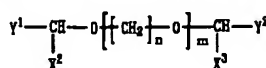


【0017】(式中、 X^1 は、ハロゲン原子を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換の低級アルコキシ、置換もしくは非置換の低級アルキルアミノ、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキル等を表す)で表される化合物が好ましく、その中でも、一般式(1)で表されるビニル系モノマーのハロゲン化水素付加体が好ましく、例えば、低級アルコキシエチルクロライド等があげられる。

【0018】一般式(11)中の基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換の低級アルコキシ、置換もしくは非置換の低級アルキルアミノ、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては前記と同様のものがあげられる。ま

た、ハロゲン原子およびハロゲン化水素のハロゲン原子部分についても前記のハロゲン原子と同様のものがあげられるが、中でも、塩素、臭素またはヨウ素の各原子が好ましい。

【0019】前記一般式(II)で表される化合物について、以下、化合物(II)と表現することもある。ま*



【0021】(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 および X^9 は、同一または異なって、ハロゲン原子を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 および Y^{10} は、同一または異なって、水素原子または置換もしくは非置換の低級アルキルを表し、 n は、1～10の整数を表し、 m は、1～300の整数を表す)

ここでハロゲン原子、置換もしくは非置換の低級アルキルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

【0022】前記であげられた開始剤は、単独または二種以上を混合して使用してもよい。開始剤の使用量は、特に限定されないが、ビニル系モノマー(A) 1モルに対して0.00001~0.1モルであるのが好ましく、0.0001~0.05モルであるのがより好ましい。

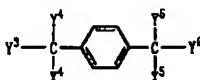
【0023】ルイス酸としては、通常、リビングカチオン重合に使用されるものであれば、特に限定されないが、金属ハロゲン化物（ここで金属ハロゲン化物のハロゲン原子としては、前記のハロゲン原子と同様のものがあげられる）が好ましく、例えば、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 AlCl_3 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 WCl_6 、 TaCl_5 等があげられる。中でも、スズ、チタンまたはアルミニウムのハロゲン化物が好ましく、さらには、スズまたはアルミニウムのハロゲン化物がより好ましく、具体的には、 SnBr_4 、 SnCl_4 、または AlCl_3 が好ましく使用される。また、前記した金属ハロゲン化物において、そのハロゲン原子の一部が低級アルキル、低級アルコキシ、またはフェノキシ等で置換されたものを使用してもよい。ここで、低級アルキル、低級アルコキシとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

【0024】前記であげたルイス酸は、単独または二種以上を混合して使用してもよい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、ビニル系モノマー（A）1モルに対して0.001~0.1モルであるのが好ましく、0.001~0.05モルであるのがより好ましい。リビングカチオン重合の際に、必要に応じて、ルイス塩基を添加しても

*た、ハロゲン原子を2個以上有する化合物を開始剤として使用してもよく、ハロゲン原子を2個以上有する化合物の好ましい具体例としては、以下の式に示される化合物があげられる。

[0 0 2 0]

【化3】



よい。その具体例としては、酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、チオエーテル類、2,6-ジメチルピリジン等があげられる。ルイス塩基の使用量は、特に限定されないが、ビニル系モノマー（A）1モルに対して0.01~100モルであるのが好ましい。

【0025】また、リビングカチオン重合の際に、必要に応じて塩を添加してもよく、その例としては、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等があげられる。塩の使用量は、特に限定されないが、ビニル系モノマー(A)1モルに対して0.001~1モルであるのが好まし

い。リビングカチオン重合は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒は、反応に不活性なものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の飽和炭化水素等、またはこれらの混合溶媒があげられるが、中でも、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が好ましく使用される。

【0026】リビングカチオン重合の温度は、通常、-120～100℃の間、好ましくは-80～30℃の間である。重合時間は特に限定されず、ビニル系モノマー（Ａ）や開始剤等の種類や使用量等により調整できる。リビングカチオン重合により目的のビニル系モノマー（Ａ）のリビングポリマーが得られた後に、反応液にルイス酸を失活させるかもしくはルイス酸性を弱めることができる添加物を添加するのが好ましい。以下、反応液にルイス酸を失活させるかもしくはルイス酸性を弱めることができる添加物を添加物（Ｃ）と表現することもある。添加物

(C)としては、アルコール、水、エーテル、エステル等の含酸素化合物、チオエーテル、チオケトン等の含硫黄化合物、または脂肪族アミン、芳香族アミン等の含窒

系化合物等があげられ、その具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール、水、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、クロロ酢酸エチル等のエステル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド等のチオエーテル、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ジアルキルエチレンジアミンおよびテトラアルキルエチレンジアミン等の脂肪族アミン、ピピリジン、フェナントリン、ピリジン、ジメチルピリジン等のピリジン誘導体等があげられるが、中でもメタノールまたは水が好ましく使用される。また、前記のジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ジアルキルエチレンジアミンおよびテトラアルキルエチレンジアミンにおけるアルキルとしては、前記の低級アルキルと同様のものがあげられる。添加物

(C)の使用量は特に限定されないが、ルイス酸1モルに対して、0.01~10000モル使用するのが好ましい。

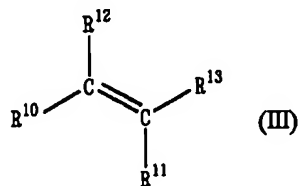
【0027】また、本発明の製造法においては、ビニル系モノマー(A)のリビングポリマーを反応液から分離することなく、次のラジカル重合の工程に用いることができる。

(3) ビニル系モノマー(A)のリビングポリマーにラジカル重合可能なビニル系モノマーをラジカル重合させる工程
次に、ビニル系モノマー(A)のリビングポリマーにラジカル重合可能なビニル系モノマーを遷移金属錯体の存在下、ラジカル重合させる。以下、ラジカル重合可能なビニル系モノマーをビニル系モノマー(B)と表現することもある。

【0028】ビニル系モノマー(B)としては、ラジカル重合可能なものであれば、特に限定されないが、一般式(III)

【0029】

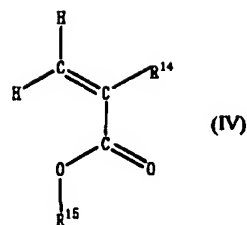
【化4】



【0030】(式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なって、水素原子またはハロゲン置換もしくは非置換の低級アルキルを表し、 R^{13} は置換もしくは非置換のアリールを表す)で表されるスチレン誘導体または一般式(IV)

【0031】

【化5】



【0032】(式中、 R^{14} は、水素原子または低級アルキルを表し、 R^{15} は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキル等を表す)で表されるアクリル酸エステル誘導体が好ましく、中でも、一般式(III)で表されるスチレン誘導体が好ましく、さらには、一般式(III)で表されるスチレン誘導体において R^{13} が水素原子である化合物がより好ましく使用される。ここで、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。また、ハロゲン置換低級アルキルの低級アルキル部分としては、前記の低級アルキルと同様のものが、ハロゲン原子部分としては、前記のハロゲン原子と同様のものがあげられる。

【0033】遷移金属錯体としては、特に限定はされないが、周期律表の第7族、第8族、第9族、第10族または第11族の元素を中心金属とする遷移金属錯体が好ましく、中でも、Ru、Fe、CuまたはNiの錯体が好ましく使用される。錯体の配位子としては、特に限定はされないが、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、一酸化炭素、ジアミン、ジアミド、アミノアルコール、ジオール、ピピリジン、ピピロール、フェナントリン、クラウンエーテル、シクロペンタジエニル化合物、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル化合物等があげられ、中でもハロゲン原子、リン化合物またはペンタメチルシクロペンタジエニルが好ましい。遷移金属錯体の好ましい具体例としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドルテニウムがあげられる。

【0034】遷移金属錯体の使用量は、特に限定されないが、ビニル系モノマー(B)1モルに対して0.0001~0.01モルであるのが好ましく、0.0001~0.005モルであるのがより好ましい。また、ラジカル重合の際に、必要に応じて、ルイス塩基または金属アルコキシドを添加してもよい。

【0035】ルイス塩基としては、前記と同様のものがあげられ、また、金属アルコキシドの金属としては、Al、Sn、B、Ti、Zn等があげられ、アルコキシドのアルキル部分としては、前記の低級アルキルと同様のものがあげられる。金属アルコキシドの好ましい具体例として

は、トリイソプロポキシアルミニウム、テトライソプロポキシチタニウム等があげられる。

【0036】ルイス塩基または金属アルコキシドの使用量は、特に限定されないが、遷移金属錯体1モルに対して、通常、0.000001~100モルである。ラジカル重合の温度は、通常、0~300℃の間、好ましくは50~200℃の間である。重合時間は特に限定されず、ビニル系モノマー(B)や遷移金属錯体等の種類や使用量等により調整することができる。

【0037】本発明の製造法において、ビニル系モノマー(B)および遷移金属錯体の反応液への添加はいつ行われてもよく、例えば、リビングカチオン重合の開始前、反応中または反応後であってもよい。特に、一般式(III)で表されるスチレン誘導体は、リビングカチオン重合の開始前または反応中に添加されるのが好ましい。一般式(III)で表されるスチレン誘導体がリビングカチオン重合の開始前または反応中に添加されると、ビニル系モノマー(A)のリビングポリマーの末端に一般式(III)で表されるスチレン誘導体が結合したものが生成し、後のラジカル重合が速やかに進行する。

【0038】また、ハロゲン原子を2個有する化合物をリビングカチオン重合の際の開始剤として使用して、最初にビニル系モノマー(A)をリビングカチオン重合後、ビニル系モノマー(B)をラジカル重合すると、X-Y-X型[X:ビニル系モノマー(B)からなるブロック部分、Y:ビニル系モノマー(A)からなるブロック部分]のブロック共重合体を得ることができ、また、ハロゲン原子を3個以上有する化合物をリビングカチオン重合の際の開始剤として使用すると、多分岐型ブロックポリマーを合成することができる。

【0039】本発明の製造法により製造されるブロック共重合体の重量平均分子量は、1,000~5,000,000であるのが好ましく、さらには5,000~3,000,000であるのが好ましく、さらには5,000~500,000であるのがより好ましい。反応液からのブロック共重合体の回収は、重合の反応温度を下げることで重合を停止させた後、水洗や吸着剤の使用等により重合触媒を除去し、さらに(1)ポリマー溶液から揮発分を留去する方法、または(2)大量の貧溶媒を添加し、ポリマーを沈殿させ分離する方法等にて行われる。

【0040】本発明の製造法では、製造されるブロック共重合体の各ブロック部分の長さ(分子量)を、重合時間、重合温度等により制御することができる。本発明の製造法により得られるブロック共重合体を粘着剤として使用する場合、その使用法は特に限定されないが、例えば、金属、木材、プラスチック、紙、無機材料等の被着体に、本発明のブロック共重合体のヘキサン等の溶液を塗布して、使用する。

【0041】本発明の製造法により得られるブロック共

重合体は、バインダー用樹脂、インキ、熱可塑性エラストマー、塗料、接着剤、高分子樹脂への添加剤(高分子樹脂の可塑性効果、接着性改善、塗装性改善等も含めた改質剤)等の用途にも有用である(特開平8-92336号公報)。

【0042】

【実施例】実施例1:スチレン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合と連続的なスチレンのラジカル重合

(工程1)スチレン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合

ガラス容器に脱気済みイソブチルビニルエーテル0.20ml(1.5mmol)、スチレン0.69ml(6mmol)およびフェニルブロマイド0.23ml(2.2mmol)を含むトルエン溶液2.4mlを入れ、-78℃に冷却した後、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体41.2mg(0.03mmol)を含むトルエン溶液0.3mlを加え、続いて四塩化スズ3.91mg(1.5×10⁻²mmol)を含むトルエン溶液0.3mlを添加して重合を開始した(重合開始時のイソブチルビニルエーテル濃度は500mmol/lであり、スチレン濃度は2000mmol/lであり、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体の濃度は10.0mmol/lであり、四塩化スズ濃度は5.0mmol/lである)。-78℃で6時間攪拌した後、脱気済みメタノールを0.3ml添加し重合を停止した(この反応液を以下の実施例1で使用した)。イソブチルビニルエーテルの転化率は100%、スチレンの転化率は約1%であった。得られた反応混合物を希塩酸で洗浄した後、水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄し、触媒残渣を除去した。得られた固体を減圧下で乾燥し、重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn)を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

Mn = 6100

Mw/Mn = 1.15

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析は、以下の条件により行った。以下の実施例においても同様の条件で分析を行い、数平均分子量を測定した。

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件)

検出器:RIおよびUV

カラム:Shodex K-805L(昭和電工株式会社製)3本を直列でつないだ。

カラムオープン:40℃

展開溶媒:クロロホルム、流速1.0ml/分

内部標準物質:ポリスチレン

【0043】(工程2)スチレンのラジカル重合

工程1で得られた反応液に、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドルテニウム(II)錯体9.556mg(1.2×10⁻⁴mmol)とジブチルアミン15.51mg(1.2×10⁻⁴mmol)

は、トリイソプロポキシアルミニウム、テトライソプロポキシタニウム等があげられる。

【0036】ルイス塩基または金属アルコキシドの使用量は、特に限定されないが、遷移金属錯体1モルに対して、通常、0.000001～100モルである。ラジカル重合の温度は、通常、0～300℃の間、好ましくは50～200℃の間である。重合時間は特に限定されず、ビニル系モノマー（B）や遷移金属錯体等の種類や使用量等により調整することができる。

【0037】本発明の製造法において、ビニル系モノマー（B）および遷移金属錯体の反応液への添加はいつ行われてもよく、例えば、リビングカチオン重合の開始前、反応中または反応後であってもよい。特に、一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるスチレン誘導体は、リビングカチオン重合の開始前または反応中に添加されるのが好ましい。一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるスチレン誘導体が生きてリビングカチオン重合の開始前または反応中に添加されると、ビニル系モノマー（A）のリビングポリマーの末端に一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるスチレン誘導体が結合したものが生成し、後のラジカル重合が速やかに進行する。

【0038】また、ハロゲン原子を2個有する化合物をリビングカチオン重合の際の開始剤として使用して、最初にビニル系モノマー（A）をリビングカチオン重合後、ビニル系モノマー（B）をラジカル重合すると、XYX型〔X：ビニル系モノマー（B）からなるブロック部分、Y：ビニル系モノマー（A）からなるブロック部分〕のブロック共重合体を得ることができ、また、ハロゲン原子を3個以上有する化合物をリビングカチオン重合の際の開始剤として使用すると、多分岐型ブロックポリマーを合成することができる。

【0039】本発明の製造法により製造されるブロック共重合体の重量平均分子量は、1,000～5,000,000であるのが好ましく、さらには5,000～3,000,000であるのが好ましく、さらには5,000～500,000であるのがより好ましい。反応液からのブロック共重合体の回収は、重合の反応温度を下げることで重合を停止させた後、水洗や吸着剤の使用等により重合触媒を除去し、さらに（1）ポリマー溶液から揮発分を留去する方法、または（2）大量の貧溶媒を添加し、ポリマーを沈殿させ分離する方法等にて行われる。

【0040】本発明の製造法では、製造されるブロック共重合体の各ブロック部分の長さ（分子量）を、重合時間、重合温度等により制御することができる。本発明の製造法により得られるブロック共重合体を粘着剤として使用する場合、その使用法は特に限定されないが、例えば、金属、木材、プラスチック、紙、無機材料等の被着体に、本発明のブロック共重合体のヘキサンの溶液を塗布して、使用する。

【0041】本発明の製造法により得られるブロック共

重合体は、バインダー用樹脂、インキ、熱可塑性エラストマー、塗料、接着剤、高分子樹脂への添加剤（高分子樹脂の可塑性効果、接着性改善、塗装性改善等も含めた改質剤）等の用途にも有用である（特開平8-92336号公報）。

【0042】

【実施例】実施例1：スチレン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合と連続的なスチレンのラジカル重合

（工程1）スチレン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合

ガラス容器に脱気済みイソブチルビニルエーテル0.20ml（1.5mmol）、スチレン0.69ml（6mmol）およびフェニルブロマイド0.23ml（2.2mmol）を含むトルエン溶液2.4mlを入れ、-78℃に冷却した後、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体41.2mg（0.03mmol）を含むトルエン溶液0.3mlを加え、続いて四塩化スズ3.91mg（ 1.5×10^{-2} mmol）を含むトルエン溶液0.3mlを添加して重合を開始した（重合開始時のイソブチルビニルエーテル濃度は500mmol/lであり、スチレン濃度は2000mmol/lであり、イソブチルビニルエーテルの塩化水素付加体の濃度は10.0mmol/lであり、四塩化スズ濃度は5.0mmol/lである）。-78℃で6時間攪拌した後、脱気済みメタノールを0.3ml添加し重合を停止した（この反応液を以下の実施例1で使用した）。イソブチルビニルエーテルの転化率は100%、スチレンの転化率は約1%であった。得られた反応混合物を希塩酸で洗浄した後、水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄し、触媒残渣を除去した。得られた固体を減圧下で乾燥し、重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量（Mn）および分子量分布（Mw/Mn）を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

Mn = 6100

Mw/Mn = 1.15

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析は、以下の条件により行った。以下の実施例においても同様の条件で分析を行い、数平均分子量を測定した。

（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件）

検出器：RIおよびUV

カラム：Shodex K-805L（昭和電工株式会社製）3本を直列でつないだ。

カラムオープン：40℃

展開溶媒：クロロホルム、流速 1.0ml/分

内部標準物質：ポリスチレン

【0043】（工程2）スチレンのラジカル重合

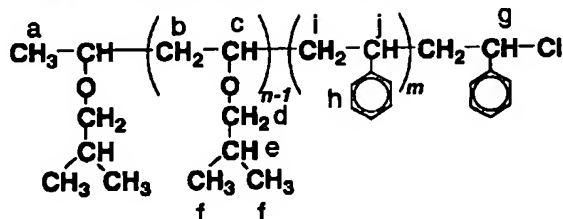
工程1で得られた反応液に、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドテニウム（ⅠⅠ）錯体9.556mg（ 1.2×10^{-2} mmol）とジブチルアミン15.51mg（ 1.2×10^{-1} mmol）

11

ol)を含むトルエン溶液1.7mlを添加し、100℃に加熱し、スチレンの重合を開始した(重合開始時のスチレン濃度は1200mmol/lであり、イソブチルビニルエーテルのリビングポリマーの末端にスチレンユニットを有するイソブチルビニルエーテルポリマーの濃度は6.0mmol/lであり、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドルテニウム(II)錯体の濃度は2.4mmol/lであり、ジブチルアミン濃度は2.4mmol/lである)。100℃で170時間、重合した後、-78℃のドライアイス-メタノール

10

バスにより反応溶液を冷却して重合を停止した。スチレンの転化率は、94%であった。得られた反応混合物を*



【0045】(上記式中のn-1, mは各構造単位の繰返し数を表す)

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm):

f: 0.90 (6H, CH₃)

a: 1.2 (3H, CH₃)

b, i, j: 1.2~1.7

e: 1.7~2.0 (nH, CH)

d: 3.0~3.4 (2nH, CH₂)

c: 3.4~3.7 (nH, CH)

g: 4.3 (1H, CH)

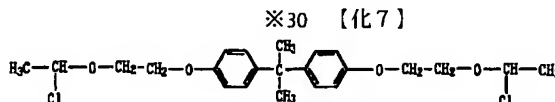
h: 6.2~7.5

20※【0046】実施例2: スチレン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合と連続的なスチレンのリビングラジカル重合: XYX型ブロック共重合体の合成

ガラス容器に脱気済みイソブチルビニルエーテル0.20ml (1.5mmol)、スチレン0.69ml (6mmol)およびフェニルプロマイド0.23ml (2.2mmol)を含むトルエン溶液2.4mlを入れ、-78℃に冷却した後、下記の式

【0047】

【化7】



【0048】で表されるビスフェノールAジエトキシビニルエーテルの塩化水素付加体13.2mg (0.030mmol)を含むトルエン溶液0.3mlを加え、続いて四塩化スズ3.91mg (1.5×10⁻²mmol)を含むトルエン溶液0.3mlを添加して重合を開始した(重合開始時のイソブチルビニルエーテル濃度は500mmol/lであり、スチレン濃度は2000mmol/lであり、上記ビスフェノールAジエトキシビニルエーテルの塩化水素付加体の濃度は10.0mmol/lであり、四塩化スズ濃度は5.0mmol/lである)。-78℃で6時間攪拌した後、脱気済みメタノールを0.3ml添加し、さらに、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドルテニウム(II)錯体9.556mg (1.2×10⁻²mmol)とジブチルアミン15.51mg (1.2×10⁻²mmol)を含むトルエン溶液1.7mlを添加し、100℃に加熱し、スチレンの重合を開始した(重合開始時のスチレン濃度は1200mmol/lであり、

40

50

イソブチルビニルエーテルのリビングポリマーの末端にスチレンユニットを有するイソブチルビニルエーテルポリマーの濃度は6.0mmol/lであり、ペンタメチルシクロペンタジエニルビストリフェニルホスフィンモノクロライドルテニウム(II)錯体の濃度は2.4mmol/lであり、ジブチルアミン濃度は2.4mmol/lである)。100℃で185時間、重合した後、-78℃のドライアイス-メタノールバスにより反応溶液を冷却して重合を停止した。イソブチルビニルエーテルの転化率は100%、スチレンの転化率は、94%であった。得られた反応混合物を吸着剤(協和化学株式会社製:キョーワード)で処理した後、希塩酸、水の順で洗浄し、触媒残渣を除去した。得られた固体を減圧下で乾燥し、目的とするブロック共重合体を得た。得られたブロック共重合体のMnおよびMw/Mnは以下の通りであった。

Mn = 21800

Mw/Mn = 1.64

また、得られたブロック共重合体の¹H-NMRを測定し構造を確認した。
【0049】
【発明の効果】本発明により、簡便に、高収率でカチオ*

*ン重合可能なビニル系モノマーとラジカル重合可能なビニル系モノマーとのブロック共重合体を製造できる製造法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 小西 章平
三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和
油化株式会社四日市研究所内

Fターム(参考) 4J015 DA09 DA11 DA13 DA14 DA16
DA37
4J026 HA10 HB06 HC10 HE01 HE02